

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Tatsuya Yoshikawa Art Unit : Unknown
Serial No. : Examiner : Unknown
Filed : April 15, 2004
Title : EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND PROCESS FOR PURIFYING
EXHAUST GAS BY USE OF THE CATALYST

MAIL STOP PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC § 119

Applicant hereby confirms his claim of priority under 35 USC § 119 from Japan
Application No. 2003-112988 filed April 17, 2003. A certified copy of the application from
which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 4-15-04

Y. Rocky Tsao
Y. Rocky Tsao
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.
225 Franklin Street
Boston, MA 02110-2804
Telephone: (617) 542-5070
Facsimile: (617) 542-8906

20844759.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Label No. EV304819641US

April 15, 2004
Date of Deposit

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-112988
[ST. 10/C]: [JP2003-112988]

出願人
Applicant(s): 株式会社アイシーティー
インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド

2004年 3月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3025392

【書類名】 特許願

【整理番号】 2001P0270

【提出日】 平成15年 4月17日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01D 53/36

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその触媒を用いた排ガスの浄化方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

【氏名】 吉川 竜弥

【特許出願人】

【識別番号】 593024380

【氏名又は名称】 株式会社アイシーティー

【特許出願人】

【識別番号】 395016659

【氏名又は名称】 インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド

【国籍】 アメリカ合衆国

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその触媒を用いた排ガスの浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゼオライトがセリウムでイオン交換されるとともに酸化セリウムで担持され、かつ、白金および／またはパラジウムを含有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 さらに、前記ゼオライトが白金および／またはパラジウムでイオン交換されてなる請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】 ゼオライトの少なくとも 60 質量%が ZSM5 型ゼオライトで、かつ、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1～100/1 であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の触媒。

【請求項 4】 ゼオライトに対するセリウムの質量比（酸化物換算）が、0.1～3 質量%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の触媒。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の触媒を用い、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスを浄化する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主としてディーゼルエンジンから排出される排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒及びその触媒を用いた排ガスの浄化方法に関する。特に、通常酸素過剰雰囲気下では浄化が困難な窒素酸化物を効率よく浄化し、耐久性を有する触媒及びその触媒を用いた窒素酸化物の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

世界的な、環境保全意識の高まりと排出ガス規制の強化の中、燃料消費効率の高いディーゼルエンジン搭載の乗用車が、特にヨーロッパを中心として見直されているが、その排ガス成分の一つである窒素酸化物の低減が問題となっている。

【0003】

ディーゼル排ガスのような酸素過剰雰囲気下では、触媒上で酸化反応が進行しやすいため、窒素酸化物の低減が困難である。そこで、燃料あるいは排ガス中の未燃炭化水素を還元剤として、窒素酸化物の低減を図る技術が求められている。

【0004】

ところで、ディーゼル乗用車の排ガス温度は、ガソリンエンジンのそれと比べて低く、未燃炭化水素、あるいは一酸化炭素の低減に、酸化雰囲気で低温から反応活性を有する貴金属、主として白金が用いられている。一方、炭化水素を還元剤とする窒素酸化物を低減する触媒においても、主な触媒活性成分が白金である。なかでも、特に、ゼオライトと白金とを組み合わせた触媒が多く提案されている（例えば、特許文献1～4参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開平03-232533号公報

【特許文献2】

特開平08-24643号公報

【特許文献3】

特開平10-156144号公報

【特許文献4】

特開平11-90235号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

白金とゼオライトを用いる従来の窒素酸化物浄化用排ガス浄化用触媒では、耐久後に活性化温度が高温化し、またそれに伴って浄化性能が低下するため、活性を維持するために還元剤の量を増やすなどの対策が必要となり、経済的ではなかった。

【0007】

そこで、本発明の目的は、従来の触媒と比べて、使用初期から耐久後にわたってその活性が維持される触媒、その製造方法およびこれを用いた排ガスの浄化方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ゼオライトと白金とを含む触媒について鋭意研究した結果、ゼオライトについて、その一部をセリウムでイオン交換するとともに酸化セリウムで担持し、さらに白金などの貴金属でイオン交換した場合に、この触媒組成物が、従来の触媒より、高い初期活性を有し、さらには耐久後においても高い活性を維持できることを見出し、本発明を完成させたのである。

【0009】

すなわち、本発明は、ゼオライトがセリウムでイオン交換されるとともに酸化セリウムで担持され、かつ、白金および／またはパラジウムを含有することを特徴とする排ガス浄化用触媒、に関する。

【0010】

また、本発明は、上記触媒を用いたディーゼルエンジンから排出される排ガスの浄化方法、に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明で用いられるゼオライトは、一般的なアルミノケイ酸塩であり、補償イオンとして水素、あるいはナトリウムなどのアルカリ金属類、マグネシウムなどのアルカリ土類金属形態のものが使用できるが、プロトン型またはアンモニウムイオン型ゼオライトが好ましい。通常、組成物は、ZSM5を主とし、その他のゼオライト種、例えばモルデナイト、ベータ、フォージャサイト（X、Y型）、オフレタイト、フェリエライト、エリオナイト、シャバサイト、A型などとの混合物でもよいが、その混合比率はZSM5を、全量に対し、少なくとも60質量%以上、好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%の範囲である。その際、ZSM5のSiO₂/Al₂O₃モル比は、通常、1～100/1、好ましくは10～70/1であることが望ましい。この範囲において、触媒の浄化性能が十分に発揮でき、耐久性が維持できるからである。

【0013】

該ゼオライトは、セリウムでイオン交換されるとともに、酸化セリウムで担持される。この状態は、イオン交換されたセリウムは触媒調製後には少なくとも、ゼオライトの骨格内、すなわちゼオライトに含有されるアルミニウム近傍に存在しており、担持された酸化セリウムはゼオライト外表面に存在している。ここで、例えばセリウムでイオン交換されたとは、ゼオライトに対しセリウムでイオン交換処理し、その後、該ゼオライトを水洗しても該ゼオライトに付着しているセリウムをいう。イオン交換の程度は、ゼオライトのイオン交換可能な個所の全てであってよく、その一部であってもよい。ここで、「(セリウムで)一部をイオン交換する」とは、ゼオライトにあるイオン交換サイトの一部がセリウムイオンで満たされることをいう。さらに、白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属でゼオライトをイオン交換してもよい。この場合、貴金属は、セリウムと同様に、ゼオライトの骨格内、すなわちゼオライトに含有されるアルミニウム近傍に存在する。

【0014】

通常、イオン交換されるセリウムの量は、ゼオライトのイオン交換サイト数、ゼオライトの細孔径、あるいはセリウム源、またはイオン交換時の条件、例えば、温度、pHなどの影響を受ける。セリウムのイオン交換量は、ゼオライト中のAl含有量で規定することができ、ZSM5においては、Ce/Alモル比が好ましくは0.2以下、さらに好ましくは0.01~0.15の範囲である。Ce/Alモル比が0.2を越える場合には、ゼオライト中の酸点を減少させて窒素酸化物の浄化特性を悪化させる場合がある。また、イオン交換量は蛍光X線分析によって定量する。

【0015】

イオン交換量および担持操作は、ZSM5の場合、それぞれ独立した操作として行うことも可能であるし、同時に行うことも可能である。独立した操作としてイオン交換を行う場合、例えば酢酸セリウム、硝酸セリウム、シュウ酸セリウムなどの水溶性塩を出発物質として例示できる。イオン交換は、ゼオライトのこれら水溶液中への懸濁、ろ過、水洗、乾燥および焼成の一連の操作が可能である。

また、担持操作も、上記の塩類やセリウムゾルなどが利用でき、析出沈殿法などによって行う。

【0016】

しかしながら、本発明においては、ZSM5に対するイオン交換および担持操作を同時に行うことが簡便であるし、またこの操作によって本発明の効果は失われない。すなわち、イオン交換および担持に必要なセリウムの総量をゼオライトに浸漬乾固して焼成を行うことによって、実質的にイオン交換および担持が可能である。この操作によって、セリウムの一部が細孔内に固定化されるとともに、外表面に担持される。この操作に用いられるセリウムとしては、上記イオン交換に使用される塩、特に酢酸セリウムが好ましい。担持される酸化セリウムは、ゼオライトに対し、0.1～3質量%が好ましく、さらに好ましくは0.3～2質量%の範囲である。

【0017】

貴金属、例えば白金のイオン交換法には、例えばプロトン型ゼオライトを $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ などの錯塩で交換する方法を挙げることができる。貴金属の担持量は特に制限はされないが、排気ガスの風量、温度に適合する範囲で決定すればよく、好ましくはゼオライトに対し、0.05～5質量%、更に好ましくは0.1～3質量%の範囲が望ましい。

【0018】

通常、貴金属は上述したセリウム-ゼオライト複合酸化物に添加されるが、予め貴金属でイオン交換したゼオライトに、セリウムをイオン交換／担持する方法を採用しても、本発明の効果は失われるものではない。貴金属の中では、触媒活性の点から、白金、パラジウム、およびその混合物が好ましく、特に白金が望ましい。イオン交換されない貴金属原料を使用する場合は、ゼオライトに担持することも可能であり、この方法によっても本発明の本質的な効果は失われない。この場合には、含浸法、析出沈殿法などにより固定化を行う。触媒に含有される貴金属は触媒活性および耐久性の側面から白金、パラジウムあるいはこれらの混合物が好ましく、特に白金が望ましい。これら貴金属の含有量は、暴露される排ガスの温度や風量などに適合する範囲で決定され、ゼオライトに対し、通常、0.

0.5～5質量%、さらに好ましくは0.1～3質量%の範囲である。

【0019】

得られた触媒には、触媒1リットル当たり、ゼオライト100～400g、酸化セリウム0.5～10g、貴金属0.05～10gがそれぞれ含まれることが好ましい。

【0020】

また、上記の貴金属の他に、インジウム、スズ、リン、ジルコニウム、ホウ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種を、ゼオライトに対し、0.01～1質量%添加してもよい。この添加により、触媒の耐久性、活性が向上するという効果がある。

【0021】

さらに、触媒組成物中にアルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニアを用いてもよい。これらの無機酸化物は、予め担体に被覆し、その後、上記セリウムで一部をイオン交換するとともに酸化セリウムで担持され、かつ、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一つの貴金属で担持されたゼオライトをさらに被覆する方法や、本発明におけるゼオライト組成物と均一に混合して使用する方法が例示できる。

【0022】

上記触媒成分を被覆する一体構造担体としては、ハニカム担体などの耐熱性担体が挙げられるが一体成型のハニカム構造体が好ましく、例えば、モノリスハニカム担体、メタルハニカム担体、プラグハニカム担体等を挙げることができる。

【0023】

モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特に、コーージェライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポンジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーージェライト質のものが特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造担体としたものが用いられる。

【0024】

これらモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は、六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形の何れであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は100～600セル／平方インチであれば十分に使用可能であり、好ましくは200～600セル／平方インチである。

【0025】

本発明において、触媒成分を被覆する方法としては、特に限定されるものではないが、通常、含浸法が好適に用いられる。

【0026】

本発明による触媒は、例えば、次のような方法によって調製することができる。まず、プロトン型ゼオライトと酢酸セリウムなどの有機塩の水溶液とを混合し、加熱、例えば60～90℃に維持しながら、約0.5～6時間攪拌し、さらに内容物がスラリー状になるまで濃縮する。得られたスラリーを乾燥し、例えば100℃～150℃で1～12時間、必要により焼成し、例えば300℃～700℃で0.5～3時間、セリウムゼオライト複合物を得る。

【0027】

その後、セリウムゼオライト複合物を貴金属である白金の錯塩水溶液に加え、常温で攪拌した後、ろ過し、得られたケーキを乾燥、例えば100℃～150℃で1～12時間、焼成して、例えば300℃～700℃で0.5～3時間、触媒組成物を得る。

【0028】

次に、得られた触媒組成物を、必要によりシリカゾルなどのバインダーを加えた後、ボールミル等を用いて湿式粉碎してスラリー化し、このようにして得られたスラリーにコージェライト製の耐火性一体構造担体を含浸し、余分なスラリーを除去した後、80℃～250℃、好ましくは100℃～150℃の温度で乾燥し、必要により300℃～800℃、好ましくは400℃～700℃で0.5～3時間、好ましくは1～2時間焼成する。担持量を多く必要とする場合には、上記の工程を繰返してもよい。また、複数の貴金属を用いる場合には、一の貴金

属について前記の担持工程を行い、さらにその他の貴金属について前記の担持工程を、必要により複数回繰返して担持することも可能である。

【0029】

本発明の触媒は、ディーゼルエンジンから排出される有害物質を含む排気ガスを浄化でき、特に、酸素過剰雰囲気下では浄化が困難な窒素酸化物を、耐久後においても効率よく浄化できる。

【0030】

【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。この実施例はこの発明の例示であり、この発明を限定するものではない。

【0031】

(実施例1)

ゼオライト（プロトン型ZSM5、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、モル比：30）1000gを、酸化セリウムとして15g含有する酢酸セリウム水溶液5L（リットル）に分散させ、水を随時添加しながら85℃水浴中で3時間、加熱攪拌した。さらに、加熱を1時間継続し、内容物をスラリー状になるまで濃縮した。

【0032】

得られたスラリーを120℃で一晩乾燥した後、550℃で空気中において2時間焼成し、セリウム-ゼオライト複合物を得た。これとは別に、白金10gを含む $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 水溶液を、水媒体中に分散させた複合物500gに加えて常温で1時間攪拌した。その後、ろ過し、ケーキを乾燥し（120℃で5時間）、500℃で1時間焼成して、触媒組成物Aを得た。蛍光X線分析の結果、添加した白金のうち、99.5%が組成物Aに含まれていた。

【0033】

組成物A 500gとシリカゾル（固形分量：20.9%）250gに水1500gを加え、ボールミルで粉碎し、400セル/10ミルのコージェライトモノリス担体に担持量が200g/Lとなるように被覆し、乾燥（120℃で5時間）、焼成（600℃で1時間）して触媒1を得た。

【0034】

得られた触媒 1 には、触媒 1 リットル当たり、ゼオライト 161.3 g、酸化セリウム 2.4 g、白金 3.2 g、シリカ 33.1 g がそれぞれ含まれていた。

【0035】

(比較例 1)

ゼオライト (前記と同じ) 500 g、酸化セリウム (表面積: $95 \text{ m}^2/\text{g}$) 7.5 g、白金を 10 g 含む $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 水溶液を、水媒体中に分散させ、常温で 1 時間攪拌した。その後、ろ過し、ケーキを乾燥し (120°C で 5 時間)、 500°C で 1 時間焼成して、触媒組成物 B を得た。

【0036】

組成物 B 500 g とシリカゾル (前記と同じ) 250 g に水 1500 g を加え、ボールミルで粉碎し、400 セル/10 ミルのコージェライトモノリス担体 (前記と同じ) に担持量が 200 g/L となるように被覆し、乾燥 (120°C で 5 時間)、焼成 (600°C で 1 時間) 比較触媒 1 を得た。

【0037】

得られた比較触媒 1 には、触媒 1 リットル当たり、ゼオライト 161.3 g、酸化セリウム 2.4 g、白金 3.2 g、シリカ 33.1 g がそれぞれ含まれていた。

【0038】

(比較例 2)

予めイオン交換を行い、白金を固定化したゼオライト (白金 10 g 含有、ゼオライト: 前記と同じ) 500 g と酸化セリウム 7.5 g、シリカゾル (前記と同じ) 250 g に水 1500 g を加え、ボールミルで粉碎し、400 セル/10 ミルのコージェライトモノリス担体 (前記と同じ) に担持量が 200 g/L となるように被覆し、乾燥 (120°C で 5 時間)、焼成 (600°C で 1 時間) 比較触媒 2 を得た。

【0039】

得られた比較触媒 2 には、触媒 1 リットル当たり、ゼオライト 161.3 g、酸化セリウム 2.4 g、白金 3.2 g、シリカ 33.1 g がそれぞれ含まれていた。

【0040】

(比較例3)

酸化セリウムを添加しない以外は比較例2と同様に触媒を調製し、比較触媒3を得た。得られた比較触媒3には、触媒1リットル当り、ゼオライト161.3 g、白金3.2 g、シリカ33.1 gがそれぞれ含まれていた。

【0041】

(性能評価)

得られた触媒の性能（フレッシュ品および耐久品）について、ディーゼルエンジンを用いて評価した。触媒の耐久評価のため、ディーゼルエンジン排ガス流通下、550℃（触媒入口温度）で40時間処理を行った。評価は、NO_x濃度の3倍量に相当する軽油（C1換算）を還元剤として添加した。得られた結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

表1

	最大NO _x 転化率 (%)	
	フレッシュ品	550℃処理品
触媒1	38	33
比較触媒1	36	25
比較触媒2	36	23
比較触媒3	36	23

【0043】

(評価条件)

ディーゼルエンジン：排気量3.1 L（市販品）

触媒体積：1.5 L

空間速度：約100,000/h r

NO_x濃度：320 ppm

HC（軽油）／NO_x = 3（C（軽油中のカーボン）とNO_xのモル比）

以上の例示によって本発明の触媒の有効性は顕著であるが、それぞれの構成物の役割は、例えば以下のように考えられる。イオン交換されたセリウムはゼオライト骨格内に保持され、ゼオライトの耐久処理による骨格崩壊の抑制や白金族元素の移動の抑制などに寄与することによって触媒の耐久性を向上させ、担持された(酸化)セリウムは表面に存在し、例えば一酸化窒素(NO)の酸化を促進することによる低温下での二酸化窒素(NO_2)生成を促進し、浄化効率を高める。また、白金族類は炭化水素類の燃焼とともに窒素酸化物の浄化を行う。

【0044】

(セリウムによるイオン交換率)

実施例1と同様に、セリウムによるイオン交換操作後、ろ過してゼオライト中のセリウム含有量を蛍光X線分析で調べたところ、仕込みセリウム量の10%程度がイオン交換量と見積もられた。

【0045】

以上の結果から明らかなように、ゼオライトの一部がセリウム(および白金)でイオン交換されるとともに、ゼオライトに担持された酸化セリウム(および白金)を含む触媒は、還元剤(未燃炭化水素および軽油など)の存在下、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる窒素酸化物の浄化に有効である。

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の触媒と比較して、耐久の優れた排ガス浄化用触媒及びその除去方法を提供することができる。特に、ディーゼルエンジンからの排ガスにおいて、窒素酸化物を効率よく浄化することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゼオライトと貴金属を用いる触媒において耐久性を向上させる。

【解決手段】 ゼオライトがセリウムでイオン交換されるとともに酸化セリウムで担持され、かつ、白金および／またはパラジウムを含有することを特徴とする排ガス浄化用触媒およびかかる触媒を用いた排気ガス浄化方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 2 9 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 3 0 2 4 3 8 0]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 2 月 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名 株式会社アイシーティー

特願 2 0 0 3 - 1 1 2 9 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 5 0 1 6 6 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 8 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

アメリカ合衆国, ミシガン州 4 8 3 2 6 , オーバーン ヒルズ, コマーシャル ドライブ 2 3 4 7

氏 名

インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド